

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-145933

(P2003-145933A)

(43)公開日 平成15年5月21日 (2003.5.21)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

B 41 M 5/26  
C 09 B 67/44

識別記号

F I

テ-マコ-ド(参考)

C 09 B 67/44  
B 41 M 5/18

Z 2 H 0 2 6  
1 0 1 A

1 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全15頁)

(21)出願番号

特願2001-342378(P2001-342378)

(22)出願日

平成13年11月7日 (2001.11.7)

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 鳥居 昌史

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 松井 宏明

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74)代理人 100105681

弁理士 武井 秀彦

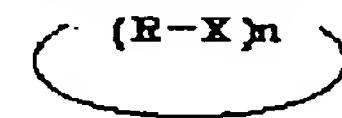
Fターム(参考) 2H026 AA07 AA09 BB01 DD03 DD43  
FF24 FF25 FF29 GG01

(54)【発明の名称】 可逆性感熱発色組成物及びそれを用いた可逆性記録媒体

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 安定な発色性と消色性を保持し、熱応答に優れ、高速消去に対応できる可逆性感熱発色組成物及び可逆性感熱記録媒体を提供する。

【解決手段】 電子供与性呈色性化合物と電子受容性化



(式1中、Xは少なくともC=Oを1つ以上含有する2価の基を、Rは炭化水素から構成される2価の基を表し、かつXを含む環状構造を構成する炭化水素基から、



(式2中、Yはヘテロ原子から構成される2価の基を、R1は炭素数1~11の2価の脂肪族炭化水素基を、R2

合物との間の発色反応を利用した可逆性感熱発色組成物において、該可逆性感熱発色組成物中に消色促進剤として一般式1で表わされる化合物を含有させる可逆性感熱発色組成物。

・・・ (1)

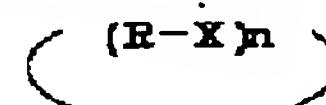
分岐した式2で示される基を少なくとも1つ以上有する。nは1又は2を表わし、nが2のとき繰り返されるR及びXは同一あるいは異なるてもよい。)

・・・ (2)

は炭素数1~22の脂肪族炭化水素基を表わす。また、mは0又は1を表わす。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子供与性呈色性化合物と電子受容性化合物を用い、加熱温度及び／又は加熱後の冷却速度の違いにより相対的に発色した状態と消色した状態を形成し得る可逆性感熱発色組成物において、該可逆性感熱発色



(式(1)中、Xは少なくともC=Oを1つ以上含有する2価の基であり、Rは炭化水素から構成される2価の基であり、かつXを含む環状構造を構成する炭化水素基から、分岐した下記式(2)で示される基を少なくとも



(式(2)中、Yはヘテロ原子から構成される2価の基を表わし、R<sub>1</sub>は炭素数1～11の2価の脂肪族炭化水素基を表わし、R<sub>2</sub>は炭素数1～22の脂肪族炭化水素基を表わす。また、mは0または1を表わす。)

【請求項2】 式(1)中、Xが少なくとも1以上のC=Oと、ヘテロ原子から構成される2価の基であることを特徴とする請求項1に記載の可逆性感熱組成物。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載の可逆性感熱発色組成物を主成分として含有する記録層を支持体上に設けることを特徴とする可逆性感熱記録媒体。

【請求項4】 可逆性感熱記録媒体がシート状またはカード状に加工されていることを特徴とする請求項3に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項5】 可逆性感熱記録媒体が情報記憶部を有していることを特徴とする請求項4に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項6】 情報記憶部が、磁気記録層または／およびICであることを特徴とする請求項5に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項7】 接着剤層または粘着剤層を有することを特徴とする請求項3乃至6の何れかに記載の可逆性感熱記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子供与性呈色性化合物と電子受容性化合物との間の発色反応を利用した可逆性感熱発色組成物を用い、熱エネルギーを制御することにより発色画像の形成と消去が可能な可逆性感熱記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、電子供与性呈色性化合物（以下、発色剤またはロイコ染料ともいう）と電子受容性化合物（以下、顕色剤ともいう）との間の発色反応を利用した感熱記録媒体は広く知られており、ファクシミリ、ワードプロセッサー、科学計測機などのプリンターに使用されている。しかし、これらの実用化されている従来の記録媒体はいずれも不可逆的な発色であり、一度記録した

組成物中に消色促進剤として下記一般式(1)で表わされる化合物を含有させることを特徴とする可逆性感熱発色組成物。

## 【化1】

••• (1)

1つ以上有する。また、nは1または2の整数を表わし、nが2のとき繰り返されるRおよびXは同一であっても異なっていてもよい。)

## 【化2】

••• (2)

画像を消去して繰り返して使用することはできない。

【0003】 ただ、発色と消色を可逆的に行なうことができる記録媒体も提案されており、たとえば、顕色剤として没食子酸とフロログルシノールの組合せを用いる特開昭60-193691号公報、顕色剤にフェノールフタレインやチモールフタレインなどの化合物を用いる特開昭61-237684号公報、発色剤と顕色剤とカルボン酸エステルの均質相溶体を記録層に含有する特開昭62-138556号公報、特開昭62-138568号公報および特開昭62-140881号公報、顕色剤にアスコルビン酸誘導体を用いる特開昭63-173684号公報、顕色剤にビス(ヒドロキシフェニル)酢酸または没食子酸と高級脂肪族アミンとの塩を用いる特開平2-188293号公報および特開平2-188294号公報などが開示されている。しかし、以上に示した従来の可逆性感熱記録媒体は、発色の安定性と消色性の両立という点、あるいは発色の濃度や繰り返しにおける安定性という点で問題を残しており、実用的な記録媒体として満足し得るものではない。

【0004】 本発明者らは、先に特開平5-124360号公報において、顕色剤として長鎖脂肪族炭化水素基をもつ有機リン酸化合物、脂肪族カルボン酸化合物またはフェノール化合物を用い、これと発色剤であるロイコ染料とを組み合わせることによって、発色と消色を加熱冷却条件により容易に行わせることができ、しかもその発色状態と消色状態を常温において安定に保持させることができあり、その上発色と消色を安定して繰り返すことが可能な可逆性感熱発色組成物、およびこれを記録層に用いた可逆性感熱記録媒体を提案した。これは、発色の安定性と消色性のバランスや発色濃度の点で実用レベルの性能を持つものであるが、さらに広範囲な使用環境への対応や発色消色条件の適用範囲の面で改良すべき余地があった。その後、長鎖脂肪族炭化水素基をもつフェノール化合物について特定の構造の使用が提案されているが（特開平6-210954号公報）、これも同様の問題を持っていた。

【0005】 これに対し、発色剤と顕色剤以外の添加剤

を用いて、発色の安定性や消色性を向上させる提案がされており、例えば、特開平6-320862号公報、特開平7-52542号公報には、尿素結合を介し長鎖アルキル基を有する窒素原子から構成される複素環化合物を添加剤とし、また、特開平7-68933号公報、特開平7-285271号公報においては、アミン化合物を添加し、発色画像の安定性を高める提案がある。しかしながら、これらの提案の添加剤を用いることにより、発色画像の安定性は高まる傾向があるが、消去性が低下し、必ずしも発色の安定性と消色性が両立させるものではなかった。

【0006】一方、特開平8-132735号公報においては、前述した特開平6-320862号公報および特開平7-52542号公報と類似な構造で尿素結合以外の-CO-NH-結合を長鎖アルキル基と窒素原子から構成される複素環化合物の添加により、低い温度から消去性を示し幅広い温度範囲で消色可能にし、消色性を向上させる提案がされている。しかし、低温で消去していくため、発色画像の安定性が低下しまい、発色画像の安定性と消色性の両方の点で、さらに改良の余地があった。

【0007】さらに、本発明者らは先に特開平11-70731号公報、特開平11-188969号公報において、炭素数2から22の炭化水素基とヘテロ原子から構成される2価の基からなる化合物、および、さらに脂肪族炭化水素基と尿素結合からなる化合物を添加することにより、発色画像の安定性と消去性を両立させる提案をした。これら提案の記録媒体は発色画像の安定性と消去性が両立でき、実用性の高いものであるが、近年、さらに高速化処理へ要求がますます高まり、発色消色条件

(R-X)n

(式(1)中、Xは少なくともC=Oを1つ以上含有する2価の基であり、Rは炭化水素から構成される2価の基であり、かつXを含む環状構造を構成する炭化水素基から、分岐した下記式(2)で示される基を少なくとも1つ以上有する。また、nは1または2の整数を表わ

-(R<sub>1</sub>)<sub>m</sub>-Y-R<sub>2</sub>

(式(2)中、Yはヘテロ原子から構成される2価の基を表わし、R<sub>1</sub>は炭素数1~11の2価の脂肪族炭化水素基を表わし、R<sub>2</sub>は炭素数1~22の脂肪族炭化水素基を表わす。また、mは0または1を表わす。)」、

(2)「式(1)中、Xが少なくとも1以上のC=Oと、ヘテロ原子から構成される2価の基であることを特徴とする前記第(1)項に記載の可逆性感熱組成物」により達成される。

【0013】また、上記課題は、本発明の(3)「前記第(1)項または第(2)項に記載の可逆性感熱発色組成物を主成分として含有する記録層を支持体上に設ける

の適応範囲の拡大に対応する必要性があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の課題は、安定な発色性と消色性を保持し、熱応答に優れ、高速消去に対応できる可逆性感熱発色組成物および可逆性感熱記録媒体を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、電子供与性呈色性化合物と電子受容性化合物を用い、加熱温度および/または加熱後の冷却速度の違いにより相対的に発色した状態と消色した状態を形成しうる可逆性感熱組成物、およびそれらを主成分として含有する記録層を支持体上に設けた可逆性感熱記録媒体において、上記課題を解決すべく鋭意検討を行なった結果、電子供与性呈色性化合物と電子受容性化合物とともに、消色促進剤として特定の環状化合物を含有することにより、熱応答性に優れ高速消去性に対応でき、さらに保存特性(特に熱に対する保存特性)が高い可逆性感熱組成物および、それを用いた可逆性感熱記録媒体が得られることを見いだし、本発明に到達した。

【0010】すなわち、上記課題は、本発明の(1)「電子供与性呈色性化合物と電子受容性化合物を用い、加熱温度及び/又は加熱後の冷却速度の違いにより相対的に発色した状態と消色した状態を形成しうる可逆性感熱発色組成物において、該可逆性感熱発色組成物中に消色促進剤として下記一般式(1)で表わされる化合物を含有させることを特徴とする可逆性感熱発色組成物」

【0011】

【化3】

・・・ (1)

し、nが2のとき繰り返されるRおよびXは同一であっても異なっていてもよい。)

【0012】

【化4】

・・・ (2)

ことを特徴とする可逆性感熱記録媒体」、(4)「可逆性感熱記録媒体がシート状またはカード状に加工されていることを特徴とする前記第(3)項に記載の可逆性感熱記録媒体」、(5)「可逆性感熱記録媒体が情報記憶部を有していることを特徴とする前記第(4)項に記載の可逆性感熱記録媒体」、(6)「情報記憶部が、磁気記録層または/およびICであることを特徴とする前記第(5)項に記載の可逆性感熱記録媒体」、(7)「接着剤層または粘着剤層を有することを特徴とする前記第(3)項乃至第(6)項の何れかに記載の可逆性感熱記録媒体」により達成される。

【0014】本発明の可逆性感熱発色組成物は、基本的に前記の顕色剤と発色剤を組み合わせることによって構成されるものである。本発明で用いる発色剤は電子供与性を示すものであり、それ自体無色或いは淡色の染料前駆体（ロイコ染料）であり、特に限定されず、従来公知のもの、例えばフタリド系化合物、アザフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、ロイコオーラミン系化合物などから選択できる。

【0015】発色剤の具体例としては、例えば次の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(o-クロロアニリノ)-6-ジブチルアミノフルオラン、2-(N-メチル-o-クロロアニリノ)-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-n-プロピル-N-メチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-6-(N-n-ヘキシル-N-エチルアミノ)フルオラン、2,3-ジメチル-6-ジメチルアミノフルオラン、2-(o-クロロアニリノ)-3-クロロ-6-ジメチルアミノフルオラン、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインド-3-イル)-4-アザフタリド等。

【0016】次に、本発明に用いられる顕色剤について説明する。顕色剤には、すでに特開平5-124360号公報に長鎖炭化水素基をもつリン酸化合物、脂肪酸化合物フェノール化合物の代表例とともに開示されているように、分子内に発色剤を発色させることができる顕色能をもつ構造と、分子間の凝集力をコントロールする構造を併せ持つ化合物が使用される。顕色能をもつ構造としては、一般的の感熱記録媒体と同様に、たとえばフェノール性水酸基、カルボキシル基、リン酸基などの酸性の基が用いられるが、これらに限らず発色剤を発色できる基をもてばよい。これらには、たとえばチオ尿素基、カルボン酸金属塩などがある。分子間の凝集力をコントロールする代表的な構造としては、長鎖アルキル基などの炭化水素基がある。この炭化水素基の炭素数は、一般的には8以上であることが良好な発色・消色特性を得る上で好ましい。また、この炭化水素基には不飽和結合が含まれていてもよく、また、分枝状の炭化水素基も含まれる。この場合も、主鎖部分は炭素数8以上であること



このRから分岐する式(2)において、R<sub>1</sub>は炭素数1~11の2価の脂肪族炭化水素基を表わし、飽和であっても不飽和であっても良い。また、分岐した構造を有していても良い。また、Yはヘテロ原子から構成される2価の基を表わし、-NH-、-CO-、-O-、-SO<sub>2</sub>-、-S-で表される少なくとも1個有する基であり、具体的には、-NHCO-、-NHCONH-、-COO-、-NHSO<sub>2</sub>-、-COS-、-NHCSN

が好ましい。また、この炭化水素基は、たとえばハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基などの基で置換されていてもよい。

【0017】上記のように顕色剤は、顕色能を持つ構造と炭化水素基で代表される凝集力を制御する構造が連結した構造をもつ。この連結部分には、下記に示すようなヘテロ原子を含む2価の基、または、これらの基が複数個組合せた基をはさんで結合していてもよい。また、フェニレン、ナフチレンなどの芳香環または複素環などをはさんで結合していてもよいし、これら両方をはさんでいてもよい。炭化水素基は、その鎖状構造中に上記と同様な2価の基、すなわち芳香環やヘテロ原子を含む2価の基を有するものであってもよい。

【0018】以下、顕色剤については、上記の特開平5-124360号公報に示されている他、特開平9-193558号公報、特開平9-193557号公報、特開平9-315009号公報、特開平9-323479号公報、特開平9-290566号公報、特開平10-861号公報、特開平10-6655号公報、特開平8-166894号公報、特開平9-161908号公報に示される顕色剤を用いることができる。なお、本発明において用いられる発色剤および顕色剤は上記の例に限定されるものではない。

【0019】次に、本発明の発色消色促進剤について、詳細に説明する。前記一般式(1)で表わされる化合物中、Xは少なくともC=Oを1つ以上含有する2価の基を表わし、単純にC=Oのみで構成されていても良く、さらに、Xは少なくとも1つ以上のC=Oとヘテロ原子から構成される2価の基であってもよい。その具体的な例としては、-COO-、-COS-、-COOCO-、-CONH-、-CONHCO-等が挙げられる。また、mは0または1の整数を表わす。また、Rは2価の飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基を表わし、より好ましくは、構成される炭素数2~11の炭化水素基を表わす。さらに、式(1)で表わされる化合物は、Xを含む環状構造を構成する炭化水素基から、分岐した下記式(2)で示される基を少なくとも1つ以上有する。

【0020】

【化5】

... (2)

H-、-S-、-S-S-、-OCSNH-、-OCO NH-、-SO<sub>2</sub>-、-O-、-CN=N-、-CO -、-CONHCO-、-CONHCONH-、-CONHNHCOO-、-NHCOCOCONH-、-CONHNHC OONH-、等が挙げられる。さらに、R<sub>2</sub>は炭素数1~22の脂肪族炭化水素基を表わし、不飽和結合を有していても良い。また、分岐した構造を有していても良い。

なお、nは1または2の整数を表わし、nが2のとき繰り返されるRおよびXは同一であっても異なっていてよい。

【0021】本発明で用いられる消色促進剤としては、たとえば、以下に示す化合物の任意の炭素原子に式(2)で表わされた基が付加したものが挙げられる。

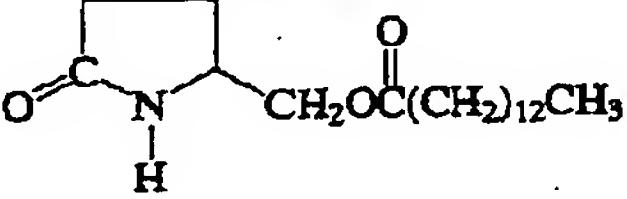
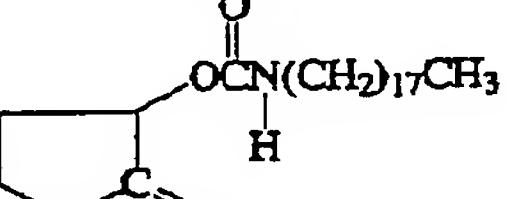
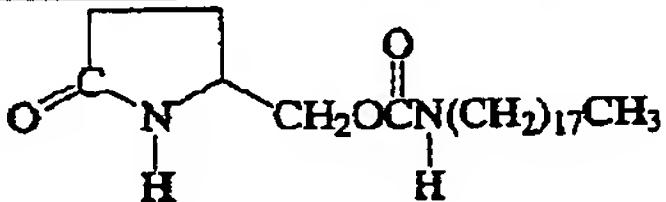
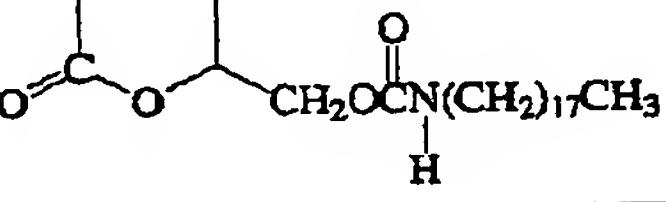
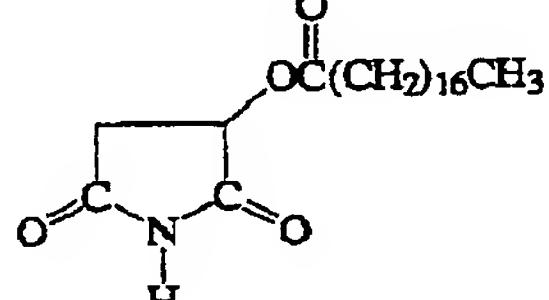
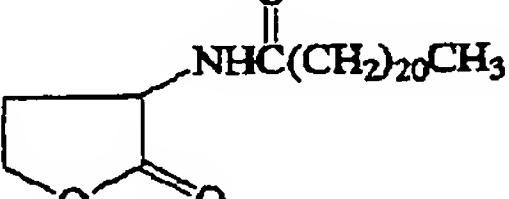
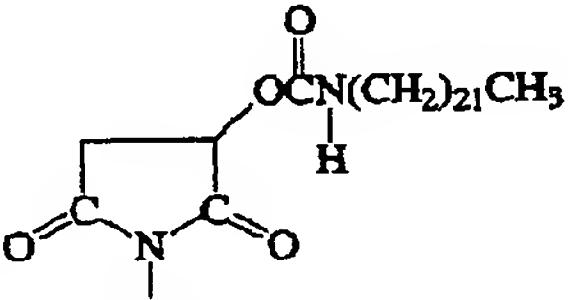
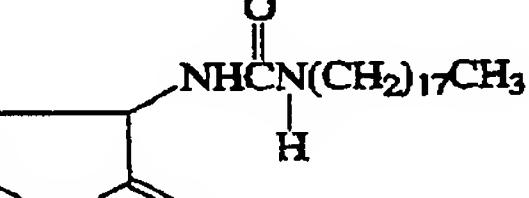
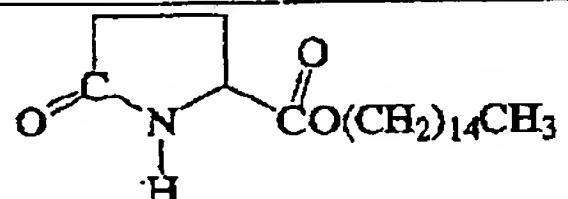
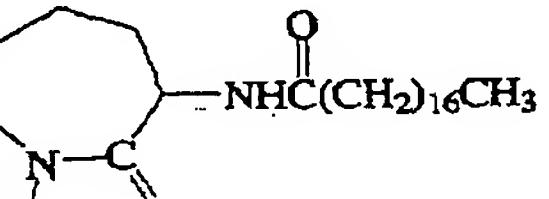
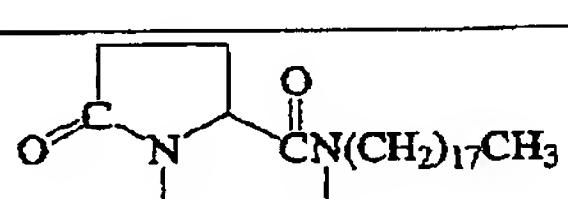
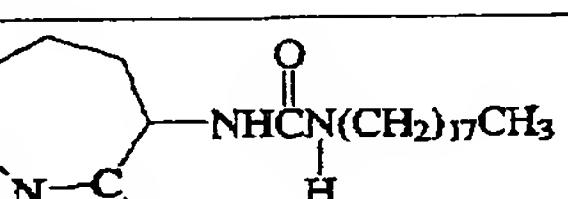
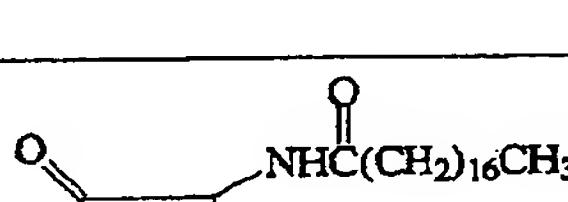
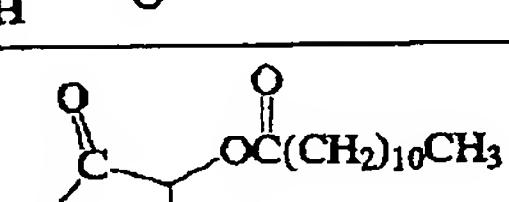
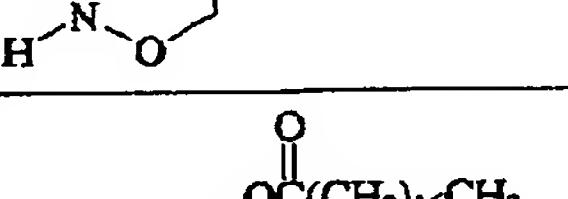
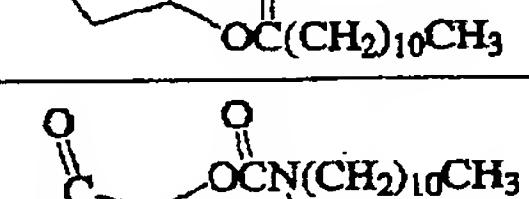
2-アゼチジノン、2-ピロリジノン、5-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピロリジノン、3-メチル-2-ピロリジノン、1, 5-ジメチル-2-ピロリジノン、1-エチル-2-ピペリジノン、1-オクチル-2-ピペリジノン、1-ドデシル-2-ピペリジノン、1-ビニル-2-ピペリジノン、1-シクロヘキシル-2-ピペリジノン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピペリジノン、1-(3-アミノプロピル)-2-ピペリジノン、4-メトキシ-3-ピロリン-2-オン、δ-バレロラクタム、1-メチル-2-ピペリドン、ε-カプロラクタム、N-ブロモ-ε-カプロラクタム、N-メチル-ε-カプロラクタム、2-アザシクロオクタノン、2-アザシクロノナノン、2-アザシクロトリデカノン、グリシン無水物、β-アラニン無水物、サルコシン無水物、コハク酸イミド、N-メチルこはく酸イミド、α, α-ジメチル-β-メチルこはく酸イミド、N-クロロこはく酸イミド、N-ヒドロキシこはく酸イミド、マレイミド、N-エチルマレイミド、N-ヒドロキシマレイミド、グルタルイミド、3, 3-ジメチルグルタルイミド、β-プロピオラクトン、β-ブチロラクトン、γ-ブチロラクトン、γ-チオブチロラクトン、α-メチル-γ-ブチロラクトン、γ-バレラクトン、γ-カプロラクトン、γ-オアクタン酸ラクトン、γ-ノナン酸ラクトン、ウンデカン酸ラクトン、α-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン、シクロブタノン、シクロペンタノン、2-メチルシクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、2, 2-ジメチルシクロペンタノン、2, 4-ジメチルシクロペンタノン、2-クロロシクロペンタノン、シクロヘキサン、2-メチルシクロヘキサン、2-チーブチルシクロヘキサン、3-メチルシクロヘキサン、4-メチルシクロヘキサン、4-エチルシクロヘキサン、4-セチルシクロヘキサン、2, 2-ジメチルシクロヘキサン、2, 6-

ジメチルシクロヘキサン、2, 2, 6-トリメチルシクロヘキサン、3, 3, 5, 5-テトラメチルシクロヘキサン、2-クロロシクロヘキサン、2-メトキシシクロヘキサン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、シクロノナノン、シクロデカノン、シクロドデカノン、シクロウンデカノン、シクロトリデカノン、シクロペンタデカノン、1-デカロン、2-デカロン、2-シクロペンテン-1-オン、2-メチル-2-シクロペンテン-1-オン、3-メチル-2-シクロペンテン-1-オン、2-ペンチル-2-シクロペンテン-1-オン、4, 4-ジメチル-2-シクロペンテン-1-オン、c i s-ジャスモン、3-エチル-2-ヒドロキシ-2-シクロロペンテン-1-オン、2-シクヘキセン-1-オン、3-メチル-2-シクロヘキセン-1-オン、4, 4-ジメチル-2-シクロヘキセン-1-オン、3, 5-ジメチル-2-シクロヘキセン-1-オン、3-エトキシ-2-シクロヘキセン-1-オン、4, 4-ジエトキシ-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン、3-アミノ-5, 5-ジメチル-2-シクロヘキセン-1-オン、2-シクロヘプテン-1-オン、トロポロン、8-シクロヘキサデセン-1-オン、3-メチル-1, 2-シクロペンタンジオン、1, 3-シクロペンタンジオン、2-エチル-1, 3-ペンタンジオン、1, 2-シクロヘキサンジオン、1, 3-シクロヘキサンジオン、1, 4-シクロヘキサンジオン、2-メチル-1, 3-シクロヘキサンジオン、5-メチル-1, 3-シクロヘキサンジオン、4, 4-ジメチル-1, 3-シクロヘキサンジオン、2-クロロ-5, 5-ジメチル-1, 3-シクロヘキサンジオン、1-メチル-4-ピペリドン、1-エチル-3-ピペリドン、1-プロピル-4-ピペリドン、2-メチルテトラヒドロフラン-3-オン等。

【0022】より具体的には、上記化合物のうち、ε-カプロラクタムを代表例とした場合、本発明で用いられる消色促進剤の一例として表1に示した化合物が挙げられる。

【0023】

【表1】

No.	化学構造	No.	化学構造
1		9	
2		10	
3		11	
4		12	
5		13	
6		14	
7		15	
8		16	

【0024】本発明の可逆性感熱発色組成物は、加熱温度およびまたは加熱後の冷却速度により相対的に発色した状態と消色した状態を形成しうるものである。この基本的な発色・消色現像を説明する。図1はこの組成物の発色濃度と温度との関係を示したものである。はじめ消色状態（A）にある組成物を昇温していくと、溶融し始める温度（T）で発色が起り溶融発色状態（B）となる。溶融発色状態（B）から急冷すると発色状態のまま室温に下げることができ、固まった発色状態（C）となる。この発色状態が得られるかどうかは、溶融状態からの降温の速度に依存しており、徐冷では降温の過程で消色が起き、はじめと同じ消色状態（A）あるいは急冷発色状態（C）より相対的に濃度の低い状態が形成され

る。一方、急冷発色状態（C）をふたたび昇温していくと発色温度より低い温度（T）で消色が起き（DからE）、ここから降温するとはじめと同じ消色状態（A）に戻る。実際の発色温度、消色温度は、用いる顕色剤と発色剤の組み合わせにより変化するので目的に合わせて選択できる。また、溶融発色状態の濃度と急冷したときの発色濃度は、必ずしも一致するものではなく、異なる場合もある。

【0025】本発明の組成物では、溶融状態から急冷して得た発色状態（C）は顕色剤と発色剤が分子同士で接触反応し得る状態で混合された状態であり、これは固体状態を形成していることが多い。この状態は顕色剤と発色剤が凝集して発色を保持した状態であり、この凝集構

造の形成により発色が安定化していると考えられる。一方、消色状態は両者が相分離した状態である。この状態は少なくとも一方の化合物の分子が集合してドメインを形成したり結晶化した状態であり、凝集あるいは結晶化することにより発色剤と顕色剤が分離して安定化した状態であると考えられる。本発明では多くの場合、両者が相分離し顕色剤が結晶化することによってより完全な消色が起きる。図1に示した溶融状態から徐冷による消色及び発色状態からの昇温による消色は、いずれもこの温度で凝集構造が変化し、相分離や顕色剤の結晶化が起きている。

【0026】本発明の組成物を可逆性感熱記録媒体として用いる場合、発色記録の形成はサーマルヘッドなどによりいったん溶融混合する温度に加熱し、急冷すればよい。また、消色は加熱状態から徐冷する方法と発色温度よりやや低い温度に加熱する方法の二つである。しかし、これらは両者が相分離したり、少なくとも一方が結晶化する温度に一時的に保持するという意味で同じである。発色状態の形成で急冷するのは、この相分離温度または結晶化温度に保持しないようにするためである。ここにおける急冷と徐冷はひとつの組成物に対して相対的なものであり、その境界は発色剤と顕色剤の組み合わせにより変化する。

【0027】組成物中の発色剤と顕色剤の割合は、使用的化合物の組み合わせにより適切な範囲が変化するが、おおむねモル比で発色剤1に対し顕色剤が0.1～2.0の範囲であり、好ましくは0.2～1.0の範囲である、この範囲より顕色剤が少なくとも多くても発色状態の濃度が低下し問題となる。また、本発明の消色促進剤の割合は、顕色剤に対し0.1重量%から300重量%が好ましく、より好ましくは3重量%から100重量%が好ましい。

【0028】本発明の可逆性感熱記録媒体は、支持体上に前記の組成物を主成分として含む記録層を設けたものである。支持体としては、紙、樹脂フィルム、合成紙、金属箔、ガラスまたはこれらの複合体などであり、記録層を保持できるものであればよい。

【0029】本発明の可逆性感熱記録媒体は、熱可逆性記録部と情報記憶部の両方を設けることにより、情報記憶部に記憶された情報を熱可逆性記録部に表示することで、特別な装置がなくても情報を確認することができ、利便性が向上する。その際に用いられる記憶部はバーコードや磁気記録層やIC記録部などが好ましく用いられる。

【0030】記録層は本発明の組成物が存在していればどのようなものでもよいが、一般的にはバインダー樹脂中に発色剤、顕色剤、消色促進剤が樹脂中に溶解していたり、細かく均一に分散した状態のものが用いられる。発色剤、顕色剤および消色促進剤は個々に粒子を形成していてもよいが、より好ましくは複合された粒子として

分散された状態のものである。これは発色剤、顕色剤、消色促進剤をいったん溶融したり溶解することによって達成できる。このような記録層の形成は、各材料をそれぞれ溶剤中で分散溶解したのち混合した液、あるいは各材料を混合して溶剤中で分散又は溶解した液を支持体上に塗布し、乾燥することによって行なわれる。発色剤と顕色剤はマイクロカプセル中に内包して用いることもできる。

【0031】本発明の可逆性感熱記録媒体には、必要に応じて記録層の塗布特性やさらに発色消色特性を改善したり制御するための添加剤を用いることができる。これらの添加剤には、例えば分散剤、界面活性剤、導電剤、充填剤、滑剤、酸化防止剤、光安定化剤、紫外線吸収剤、発色安定化剤、消色促進剤などがある。

【0032】記録層の形成に用いられるバインダー樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、エチルセルロース、ポリスチレン、スチレン系共重合体、フェノキシ樹脂、ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、アクリル酸系共重合体、マレイン酸系共重合体、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン類などがある。これらのバインダー樹脂の役割は、組成物の各材料が記録消去の熱印加によって片寄ることなく均一に分散した状態を保つことにある。したがって、バインダー樹脂には耐熱性の高い樹脂を用いることが好ましい。特に、安定した発色消去の繰り返し性を向上させる目的で、架橋状態にある樹脂を記録層中に含有させることが好ましい。例えば、熱、紫外線、電子線などでバインダー樹脂を架橋させてもよい。

【0033】本発明の可逆性感熱記録媒体は、基本的に支持体上に上記の記録層が設けられたものであるが、記録媒体としての特性を向上するため、保護層、接着層、中間層、アンダーコート層、バックコート層などを設けることができる。

【0034】サーマルヘッドを用いた印字では熱と圧力のため記録層の表面が変形し、いわゆる打痕ができる場合がある。これを防止するため表面に保護層を設けることが好ましい。保護層には、ポリビニルアルコール、スチレン無水マレイン酸共重合体、カルボキシ変性ポリエチレン、メラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂のほか、紫外線硬化樹脂、および電子線硬化樹脂などが使用できる。また、保護層中には紫外線吸収剤などの添加剤を含有させることができる。

【0035】記録層と保護層の接着性向上、保護層の塗布による記録層の変質防止、保護層中の添加剤の記録層への移行を防止する目的で、両者の間に中間層を設けることも好ましい。また、記録層の上に設置される保護

層、中間層には酸素透過性の低い樹脂を用いることが好ましい。記録層中の発色剤及び顕色剤の酸化を防止または低減することが可能になる。

【0036】また、印加した熱を有効に利用するため、支持体と記録層の間に断熱性のアンダーコート層を設けることができる。断熱層は有機又は無機の微小中空体粒子をバインダー樹脂を用いて塗布することにより形成できる。支持体と記録層の接着性の改善や支持体への記録層材料の浸透防止を目的としたアンダーコート層を設けることもできる。

【0037】中間層、アンダーコート層には、前記の記録層用の樹脂と同様の樹脂を用いることができる。また、保護層、中間層、記録層及びアンダーコート層には炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、カオリン、タルクなどのフィラーを含有させることができる。その他、滑剤、界面活性剤分散剤などを含有させることもできる。支持体の滑性、搬送性を向上させ、或いはカールを防止するために支持体の反対側にバックコート層を設けることもできる。

【0038】本発明の可逆性感熱記録媒体を用いて発色画像を形成させるためには、いったん発色温度以上に加熱したのち急冷されるようにすればよい。具体的には、たとえばサーマルヘッドやレーザー光で短時間加熱すると記録層が局部的に加熱されるため、直ちに熱が拡散し急激な冷却が起こり、発色状態が固定できる。一方、消色させるためには適当な熱源を用いて比較的長時間加熱し冷却するか、発色温度よりやや低い消色温度に一時的に加熱すればよい。長時間加熱すると記録媒体の広い範囲が昇温し、その後の冷却は遅くなり、徐冷となるため、その過程で消色が起きる。この場合の加熱方法には、熱ローラ、熱スタンプ、熱風などを用いてもよいし、サーマルヘッドを用いて長時間加熱してもよい。記録層を消色温度域に加熱するためには、例えば、サーマルヘッドへの印加電圧やパルス幅を調節することによって、印加工エネルギーを記録時よりやや低下させればよい。この方法を用いれば、サーマルヘッドだけで記録・消去ができ、いわゆるオーバーライトが可能になる。もちろん、熱ローラ、熱スタンプ、加熱バー等によって消色温度域に加熱して消去することもできる。

【0039】本発明の可逆性感熱記録媒体をシート状に加工し、前記発色させうる加熱方法を設けたプリンターにより、コンピューター等からの情報を出力した表示メディア（ハードコピー）として使用することが可能である。さらに、この表示情報を前記消色させうる加熱手段により、消去可能であるため、本発明の可逆性感熱記録媒体を何度も再利用できる。また、前記消去加熱手段と発色加熱手段をともに設けたプリンターを用いることにより、前回の出力を消去しながら新たな情報の出力を同じメディアに表示することが可能である。さらには、

サーマルヘッドが組み込まれたプリンターにより、全面に少なくとも消去可能な印加工エネルギーを与え、新たな情報を印字する部分に発色させうる印加工エネルギーを加える、いわゆるオーバーライトにより、容易に情報の書換が可能となる。

【0040】本発明の可逆性感熱記録組成物からなる可逆性感熱記録部と、情報記憶部の両方を同一のカードに設けることができる。これにより、情報記憶部に記憶された情報の一部を可逆性感熱記録層に表示することにより、カード所有者等は特別な装置がなくてもカードを見るだけで情報を確認することができ、利便性が向上する。情報記憶部は必要な情報を記憶できるものなら何でもよいが、磁気記録、IC、光メモリが好ましい。磁気記録層としては、通常用いられる酸化鉄、バリウムフェライト等と塩ビ系やウレタン系或いはナイロン系樹脂等を用い、支持体に塗工形成されるか、または蒸着、スパッタリング等の方法により樹脂を用いず形成される。磁気記憶部は支持体の可逆性感熱記録層の反対面に設けてもよいし、支持体と可逆性感熱記録層の間、可逆性感熱記録層上的一部に設けてもよい。また、表示に用いる可逆感熱材料をバーコード、2次元コード等により記憶部に用いてもよい。これらの中では磁気記録、ICが更に好ましい。

【0041】本発明の可逆感熱記録媒体では、支持体の可逆性感熱記録層形成面の反対面に接着剤層又は粘着剤層を設けて可逆性感熱記録ラベルとすることができます。接着剤層又は粘着剤層の材料は一般的に使われているものが使用可能である。具体例としては、ユリア樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、酢ビ系樹脂、酢酸ビニルーアクリル系共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリル系樹脂、ポリビニルエーテル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、塩素化ポリオレフィン系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、アクリル酸エステル系共重合体、メタクリル酸エステル系共重合体、天然ゴム、シアノアクリレート系樹脂、シリコン系樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0042】接着剤層又は粘着剤層の材料はホットメルトタイプでもよい。剥離紙を用いてもよいし、無剥離紙タイプでもよい。このように接着剤層又は粘着剤層を設けることにより、可逆性感熱層の塗布が困難な磁気ストライプ付塩ビカードなどの厚手の基板の全面若しくは一部に貼ることができる。これにより磁気に記憶された情報の一部を表示することができる等、この媒体の利便性が向上する。このような接着剤層又は粘着剤層を設けた可逆性感熱記録ラベルは、前述の磁気付塩ビカードだけでなく、ICカードや光カード等の厚手カードにも適用できる。

【0043】

【発明の実施の形態】而して、本発明の可逆性感熱記録媒体が書換可能なバーコードを設けたものである場合は、感熱層の背面に光を正反射する層を設けることが好ましい。光を正反射する層を設けることにより、白濁部の白濁度が向上し、ひいてはコントラストが向上し、バーコードの読み取り精度を向上させることができる。

【0044】本発明の可逆性感熱記録媒体が、書換可能なバーコードと人間が目視で認識する画像、文字、数字などの両方を設けたものである場合には、反射率の異なる2種以上の部位からなるものとすることができます。すなわち、書換可能なバーコードの背面には、上述の光を反射する層を設け、人間が目視する部位の背面には光を吸収する層、つまり着色層を設けることが好ましい。というのは、人間が目視する場合には、例えば白濁状態の画像部と着色状態の非画像部とは光量差に加えて色調差があり、かつ、目視する角度によっては非画像部からの過度の反射光によるグレアがなくなるので可逆的可視像を目視し易くするが、一方、これを反射濃度計やバーコード読み取り装置のような装置で読み取る場合には、通常、光を斜めから入射させ面に対し垂直方向にセンサーを置き読み取ることになり、これは、とりもなおさず、着色層により可視光の少なくとも一部が吸収されコントラストが低くなつた結果を計測するに過ぎないためである。したがつて、本発明の可逆性感熱記録媒体における着色層は、可視光に対する反射率の異なる2種以上の部位からなり、かつ、その少なくとも一方の部位が可視光を吸収する層であり、他の少なくとも一部が可視光を反射する層からなるものとして、目視でも画像を認識しやすく、かつ、装置による測定でも高コントラストが得られるものとすることができます。

【0045】例えば、本発明の可逆性感熱記録媒体は図2(a)に示されるように、支持体(11)上に、可逆性感熱記録層(13)、保護層(14)を設けてなるフィルム、図2(b)に示されるように、支持体(11)上に、可逆性感熱記録層(13)、保護層(14)を設け支持体(11)の裏面に磁気記録層(16)を設けてなるシート又はフィルムとすることにより、また、磁気記録層(16)上にバック層(15)を設けることができ、磁気記録層(16)にバック層(15)と同様な機能を同時に与えることによりバック層(15)を省略することができる。そして、これらシート又はフィルムを図3に示されるように、印刷表示部(19)を有する例えばA4版のシート(18)に加工した形であることができ、この場合、磁気記録部(20)は、シート(18)の1部領域のみ、又は全領域に設けることができる。

【0046】さらに、例えば図4(a)に示されるように、支持体(11)上に、可逆性感熱記録層(13)、保護層(14)を設けてなるフィルムをシート状に加工し、ICチップを納める窓部(23)を形成するとと

もにシート状に加工した形であることができる。この例においては、シート状の可逆性感熱記録媒体に印刷表示部(19)が設けられるとともに、可逆性感熱記録媒体の裏面側には所定箇所にICチップ埋め込み用窓部(23)が形成されており、この窓部(23)に、図4(b)に示されるようなウェハ(231)が組み込まれて固定される。ウェハ(231)は、ウェハ基板(232)上に集積回路(233)が設けられると共に、この集積回路(233)に電気的に接続されている複数の接触端子(234)がウェハ基板(232)に設けられる。この接触端子(234)はウェハ基板(232)の裏面側に露出しており、専用のプリンタ(リーダライタ)がこの接触端子(234)に電気的に接触して所定の情報を読み出したり書き換えたりできるように構成されている。この可逆性感熱記録シートの1つの機能例を、図5を参照しつつ説明する。

【0047】図5(a)は、集積回路(233)を示す概略の構成ブロック図であり、図5(b)はRAMの記憶データの1例を示す構成ブロック図である。集積回路(233)は、例えばLSIで構成されており、その中には制御動作を所定の手順で実行することのできるCPU(235)と、CPU(235)の動作プログラムデータを格納するROM(236)と、必要なデータの書き込み及び読み出しができるRAM(237)を含む。さらに集積回路(233)は、入力信号を受けてCPU(235)に入力データを与えるとともにCPU(235)からの出力信号を受けて外部に出力する入出力インターフェース(238)と、図示していないが、パワーオンリセット回路、クロック発生回路、パルス分周回路(割込パルス発生回路)、アドレスデコーダ回路とを含む。CPU(235)は、パルス分周回路から定期的に与えられる割込パルスに応じて、割込制御ルーチンの動作を実行することが可能となる。また、アドレスデコード回路はCPU(235)からのアドレスデータをデコードし、ROM(236)、RAM(237)、入出力インターフェース(238)にそれぞれ信号を与える。入出力インターフェース(238)には、複数(図中では8個)の接触端子(234)が接続されており、前記の専用プリンタ(リーダライタ)からの所定データがこの接触端子(234)から入出力インターフェース(238)を介してCPU(235)に入力される。CPU(235)は、入力信号に応答して、かつROM(236)内に格納されたプログラムデータに従って、各動作を行い、かつ、所定のデータ、信号を入出力インターフェース(238)を介してシートリーダライタに出力する。

【0048】図5(b)に示されるように、RAM(237)は複数の記憶領域(239a)～(239g)を含む。例えば領域(239a)にはシート番号が記憶され、(239b)には例えばシート管理者の氏名、所

属、電話番号等のIDデータが記憶され、領域(239c)には例えば使用者の使用しうる残存余白又は取り扱いに関する情報が記憶され、領域(239d)(239e)(239f)及び(239g)には前管理責任者、前使用者に関する情報が記憶される。

【0049】本発明の可逆性感熱記録媒体の印字は、通常の感熱記録と同様にサーマルヘッドで行なうことができ、消去は温度制御されたヒートローラ、セラミックヒータ等の発熱体およびサーマルヘッドなどによってできるため、小型で簡易な書き替え記録装置を使用することができ、例えば、図6、図7及び図8のような装置とすることができる。

【0050】図6の可逆性感熱記録装置においては、感熱層の反対側に磁気記録層を設けた可逆性感熱記録媒体(1)は往復の矢印で図示されている搬送路に沿って搬送され、或いは搬送路に沿って装置内を逆方向に搬送される。可逆性感熱記録媒体(1)は、磁気ヘッド(34)と搬送ローラ(31)間で磁気記録層に磁気記録或いは記録消去され、セラミックヒータ(38)と搬送ローラ(40)間で像消去のため加熱処理され、サーマルヘッド(53)及び搬送ローラ(47)間で像形成され、その後、装置外に搬出される。先に説明したように、セラミックヒータ(38)の設定温度は110°C以上が好ましく、112°C以上が更に好ましく、115°C以上が特に好ましい。ただし磁気記録の書きかえはセラミックヒータによる画像消去の前であっても後であってもよい。また、所望により、セラミックヒータ(38)と搬送ローラ(40)間を通過後、又はサーマルヘッド(53)及び搬送ローラ(47)間を通過後、搬送路を逆方向に搬送され、セラミックヒータ(38)による再度の熱処理、サーマルヘッド(53)による再度の印字処理を施すことができる。

【0051】図7の可逆性感熱記録装置においては、出入口(30)から挿入された可逆性感熱記録媒体(1)は一点破線で図示されている搬送路(50)に沿って進行し、或いは搬送路(50)に沿って装置内を逆方向に進行する。出入口(30)から挿入された可逆性感熱記録媒体(1)は、搬送ローラ(31)及びガイドローラ(32)により記録装置内を搬送され、搬送路(50)の所定位置に到達するとセンサ(33)により制御手段(34C)を介してその存在を認識され、磁気ヘッド(34)とプラテンローラ(35)間で磁気記録層に磁気記録或いは記録消去され、ガイドローラ(36)及び搬送ローラ(37)間を通過し、ガイドローラ(39)及び搬送ローラ(40)間を通過し、センサ(43)により、セラミックヒータ制御手段(38C)を介してその存在を認識して作動するセラミックヒータ(38)とプラテンローラ(44)間で像消去のため加熱処理され、図示していない回転制御手段により制御(停止を含む回転速度及び回転方向の制御)される搬送ローラ(4

5)(46)(47)により搬送路(50)内を搬送され、所定位置にてセンサ(51)により、サーマルヘッド制御手段(53C)を介してその存在を認識して作動するサーマルヘッド(53)及びプラテンローラ(52)間で像形成され、搬送路(56a)から搬送ローラ(59)(図示していない回転手段により制御される)及びガイドローラ(60)により出口(61)を経て装置外に搬出される。符号(38a)はセラミックヒーター(38)のための温度センサ、符号(53a)はサーマルヘッド(53)のための温度センサを示す。ここで、セラミックヒーター(38)の設定温度は、先に説明したように、110°C以上が好ましく、112°C以上が更に好ましく、115°C以上が特に好ましい。

【0052】また、所望により、搬送路切換手段(55a)を切り替えることにより搬送路(56b)に導き、可逆性感熱記録媒体(1)の押圧により入力するリミットスイッチ(57a)の作動より逆方向に動き、かつ図示していない制御手段により回転速度が制御される搬送ベルト(58)によって、可逆性感熱記録媒体(1)を再度、サーマルヘッド(53)及びプラテンローラ(52)間で熱処理した後、搬送路切換手段(55b)を切り替えることにより通じる搬送路(49b)、リミットスイッチ(57b)、図示していない制御手段により回転速度が制御される搬送ベルト(48)を介して順方向に搬送し、搬送路(56a)から搬送ローラ(59)及びガイドローラ(60)により出口(61)を経て装置外に搬出することができる。さらに、このような分岐した搬送路及び搬送切換手段は、セラミックヒーター(38)の両側に設けることもでき、その場合にはセンサ(43)をプラテンローラ(44)と搬送ローラ(45)の間に設けることが望ましい。

【0053】図8に示される本発明の可逆性感熱記録媒体の記録装置及び記録方法は、上記の記録媒体の両面に設置された印字方向を示す標識を書き替え記録装置が検出し、それに従って記録装置が印字方向を決定し文書の印字を実施するものである。また、本発明の可逆性感熱記録(文書書替)装置は、可逆性感熱記録(文書書替)媒体でかつ両面に記録可能で、いずれの面も記録方向が限定されない可逆性感熱記録(文書書替)媒体を用いることができる記録(書替)装置であって、可逆性感熱記録(文書書替)媒体に表示または加工された標識の有/無を検出し、有のときに第2の検出機構を作動させるための標識有無信号を発する第1の信号検出機構と、該標識有無信号が入力されたときに作動して標識の向きを識別し、2種類の標識方向信号を発する第2の信号検出機構と、該2種類の標識方向信号のうちの1方の信号が入力されたときには印字手段に通じる前記第1の搬送路を開にし、他方の信号が入力されたときには閉にする搬送路切換手段と、該他方の信号が入力されたときに印字手段への通電回路を遮断する手段とを有する。

【0054】即ち、図8に示される可逆性感熱記録（文書書替）装置においては、挿入口（70）から挿入された可逆性感熱記録媒体（71）は搬送ベルト（73）により第1の搬送路（72）に沿って搬送され、或いは第1の搬送路（72）又は（85）に沿って装置内を逆方向に戻送される。第1の搬送路（85）の途中には印字手段としてのサーマルヘッド（88）が設けられている。まず、挿入口（70）から挿入された可逆性感熱記録媒体（71）は、搬送ベルト（73）及びガイドローラ（74）により記録装置内を搬送され、第1搬送路（72）の所定位置に到達すると、制御手段（75）を介する省略してもよい磁気記録層領域部分への磁気記録のための磁気記録装置の磁気ヘッド（76）とプラテンローラ（77）間で磁気記録層に磁気記録或いは記録消去され、更に、搬送ベルト（78）により第1搬送路（72）を搬送される。所定位置にて、制御手段（80）を有する第1の信号検出機構としての第1センサ（79）を介して標識の存在の有／無が検出され、有のときには制御手段（82）を有する第2センサ（81）を作動させるための標識有無信号が発せられる。標識が有のときは、既に可逆性感熱記録媒体（71）の第1面に文書情報及び標識が印字されている状態を意味する。この標識有無信号は、第2の信号検出機構としての第2センサ（81）に入力され、これにより第2センサ（81）は作動して標識の向きを識別し、その結果、2種類の標識方向信号を発する。うち、可逆性感熱記録媒体（71）の向きが正しい方向であることを示す一方の標識方向信号は、搬送路切換手段（84）を図示してない稼動手段により稼動して、制御手段（87）を介して作動する印字手段としてのサーマルヘッド（88）に通じる第1の搬送路（85）を開にし第2の搬送路（92）を閉にする。また、可逆性感熱記録媒体（71）の向きが誤った方向であることを示す他方の標識方向信号は、第1の搬送路（72）を開にし第2の搬送路（92）を開にする。さらに、他方の標識方向信号は、印字手段としてのサーマルヘッド（88）への図示してない通電回路のスイッチに入力され通電回路を遮断する。第1の搬送路（85）に搬送された可逆性感熱記録媒体（71）は、搬送ベルト（86）により搬送され、所定位置にてサーマルヘッドの制御手段（87）を介して作動するサーマルヘッド（88）及びプラテンローラ（89）間で像形成され、搬送ベルト（90）により第1の出口（91）を経て装置外に搬出される。一方、標識の

- 1) 2-アニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン
- 2) 下記構造の顕色剤

〔0057〕

モニタの結果誤った向きに挿入され第2の搬送路（92）に搬送された既に第1面に文書情報及び標識が印字されている可逆性感熱記録媒体（71）は、可逆性感熱記録媒体（71）の押圧により入力するリミットスイッチ（93）の作動により逆方向に動き、且つ、図示していない制御手段により回転速度及び方向が制御される搬送ベルト（94）によって、第2の搬送路（92）を逆方向に搬送され、搬送路切換手段（84）を通過し、図示していない制御手段により回転速度及び方向が制御される搬送ベルト（78）、同様の搬送ベルト（73）により逆方向に搬送され、挿入口（70）より装置外へ搬出される（戻される）。このように、サーマルヘッド（88）は、可逆性感熱記録媒体（71）が、未記録媒体であると判断された場合、または、情報記録面、挿入方向が正しいと判断された場合にのみ、図示していない制御手段により通電が制御され、加熱される。

【0055】図8の本発明の可逆性感熱記録（文書書替）装置においては、可逆性感熱記録媒体（71）が誤った向きに挿入されたときには、これを印字手段（88）に接触させることなく装置内から搬出するための手段を具備していることが好ましく、そのため、搬送路切換手段（84）は、印字手段（88）に通じる前記第1の搬送路（85）と、印字手段（88）をバイパスして装置外に記録媒体を搬出する第2の搬送路（92）との分岐点に設けられている。第2の搬送路（92）の搬送端は、第1の搬送路（72）又は（85）の第1の搬出口（91）に連らなっていてもよく、また、第1の搬出口（91）とは別の第2の搬出口を有していてもよい。上記のように、第2の搬送路（92）には、ここに搬送された可逆性感熱記録媒体（71）を搬入口（70）の方向に逆送するための手段を設けることができ、その場合には第2の搬出口を設ける必要はない。さらに、可逆性感熱記録媒体（71）が誤った向きで挿入されたため第2の搬送路（92）に導びかれる場合には、節電目的及び装置内の残存熱の影響を受けないようにする等のため、印字手段（88）への通電回路を自動的に遮断することができる。

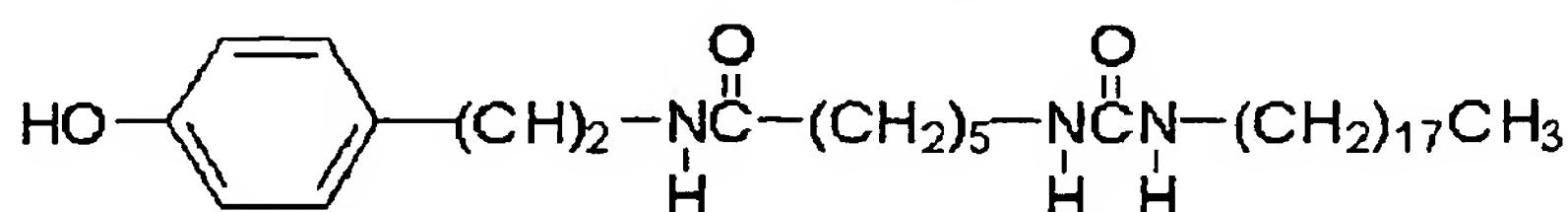
〔0056〕

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳しく説明する。なお、実施例中の「部」および「%」はいずれも重量を基準とするものである。

(実施例1) 下記組成物を乳鉢で粉碎混合した。

1部

〔146〕



## 3) 表1に記載の消色促進剤 No. 13

上記混合物の適当量を厚さ1.2mmのガラス板上にのせて、ホットプレート上で200°Cに加熱、混融した。続いて、この混融混合物の上からカバーガラスをかぶせて融液を一様な厚さに広げ、すぐにガラス板ごと全体を用意しておいた氷水中に沈めて急冷した。降温後、すぐに取り出し付着した水を除き、薄膜状の黒色に発色した本発明の組成物を得た。次に、上記の発色状態の組成物

## (実施例2)

## [記録層の作製]

1) 2-アリニノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン 2部  
 2) 下記構造の顕色剤 8部  
 3) (表1) 記載の消色促進剤 No. 13 3部  
 4) アクリルポリオール樹脂の15%テトラヒドロフラン(THF)溶液 150部

上記組成物をボールミルを用いて平均粒径約1μmまで粉碎分散した。得られた分散液に日本ポリウレタン社製コロネットHL(アダクト型メキサメチレンジイソシアネート 75%酢酸エチル溶液)20部を加え、良く攪拌し記録層塗布液を調整した。この記録層塗布液を、厚

## [保護層の作製]

1) ウレタンアクリレート系紫外線硬化性樹脂 15部  
 (大日本インキ社製C7-157)  
 2) 酢酸エチル 85部

上記組成物を、良く攪拌し保護層塗布液を調整した。この塗布液を、上記記録層上にワイヤーバーを用いて塗工し90°Cで1分間乾燥させたのち、照射エネルギー80W/cmの紫外線ランプ下を9m/分の搬送速度で通して硬化して膜厚約3μmの保護層を設け、本発明の可逆性感熱記録媒体を作製した。

【0060】(比較例1)実施例2において、消色促進剤を用いなかった以外は、実施例2と同様にして可逆性感熱記録媒体を作製した。

【0061】(比較例2)実施例2において、消色促進剤の代わりに、N-(2-モルホリノエチル)カルバミド酸ヘキサデシルを用いた以外は実施例2と同様にして可逆性感熱記録媒体を作製した。

【0062】(比較例3)実施例2において、消色促進剤の代わりに、N-(4-ピリジル)-N'-n-オクタデシル尿素を用いた以外は実施例2と同様にして可逆性感熱記録媒体を作製した。

【0063】上記のように作製した可逆性記録媒体を、大倉電機社製感熱印字装置にて、電圧13.3V、バル

## 1部

試料を110°Cに加熱したホットプレート上に置くと瞬時に消色した。再び、この消色した組成物試料を200°Cに加熱すると黒色を呈した。このことから、本発明の組成物は発色、消色の繰り返し特性を有することが確認された。

## 【0058】

さ188μmのポリエステルフィルム上にワイヤーバーを用いて塗布し、100°Cで2分間乾燥したのち、60°Cで24時間加熱して、膜厚約8μmの記録層を設けた。

## 【0059】

## 15部

ス1.2msecで印字し、得られた画像をマクベス濃度計RD914で測定した。次に、この発色画像のあるサンプルを幅約2mmのセラミックヒーター(表面温度110°C)の表面を30mm/secの速さで接触させ消去し、画像部の消去した部分の濃度および地肌部の濃度をマクベス濃度計で測定し、以下に示す計算式から消し残り濃度を求めた。

## 【0064】

【数1】消し残り濃度 = (画像部の消去後の濃度) - (地肌濃度)

以上の結果を下記表2に示す。また、発色画像のあるサンプルを40°Cの恒温槽に24時間保管した後、保管後の画像部及び地肌部の濃度をマクベス濃度計で測定した。これにより、40°C環境下における画像部の安定性を画像残存率として、上記の式より5つの測定点の平均値として算出した。この結果を表2に示す。

## 【0065】

## 【表2】

	発色濃度	消し残り濃度	画像残存率
実施例2	1.10	0.00	92%
比較例1	1.10	0.04	81%
比較例2	1.05	0.02	51%
比較例3	1.01	0.07	85%

## 【0066】(実施例3)

## [情報記録部を有する可逆性感熱記録媒体の作製例] 実

施例2において、調整した記録層塗布液を大日本インキ工業製磁気原反（メモディックスDS-1711-1040:188μm厚の白色PET上に磁気記録層を塗工したもの）に塗布した以外は実施例2と同様にして、情報記憶部を有する可逆性感熱記録媒体を作製した。次いで、この情報記憶部を有する可逆性感熱記録媒体について、実施例2と同様にして画像形成と消去を10回繰り返した。10回繰り返しても、発色濃度は1回目と同じであり、また10回後の消し残り濃度も0.01であった。

#### 【0067】（実施例4）

【接着剤層を有する可逆性感熱記録媒体の作製例】実施例2において、支持体として厚さ188μmのポリエステルフィルムの代わりに、厚さ38μmの透明ポリエステルフィルムを用いた以外は実施例2と同様にして可逆性感熱記録媒体を作製し、この記録層塗布面の裏面に、約5μmのアクリル系粘着剤層を設け、接着剤層を有する可逆性感熱記録媒体を作製した。この接着剤層を有する可逆性感熱記録媒体を、厚さ188μmの白色ポリエステルフィルム上に貼り付けた。次いで、この情報記憶部を有する可逆性感熱記録媒体について、実施例2と同様にして画像形成と消去を10回繰り返した。10回繰り返しても、発色濃度は1回目と同じであり、また10回後の消し残り濃度も0.01であった。

#### 【0068】

【発明の効果】以上、詳細かつ具体的な説明から明らかのように、本発明によれば、安定な発色性と消色性を保持し、熱応答に優れ高速消去に対応できる可逆性感熱発色組成物および可逆性感熱記録媒体を提供することができるという極めて優れた効果を奏するものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の可逆性感熱組成物および可逆性感熱記録媒体の発色・消色特性を示す図である。

【図2】本発明の可逆性感熱記録媒体の層構成例を示す図である。

【図3】本発明の可逆性感熱記録媒体の一例を示す図である。

【図4】本発明の可逆性感熱記録媒体の他の一例を示す図である。

【図5】本発明の可逆性感熱記録媒体の一使用例を示す図である。

【図6】本発明の可逆性感熱記録装置の一例を示す図である。

【図7】本発明の可逆性感熱記録装置の他の一例を示す図である。

【図8】本発明の可逆性感熱記録装置の他の一例を示す図である。

#### 【符号の説明】

1 可逆性感熱記録媒体

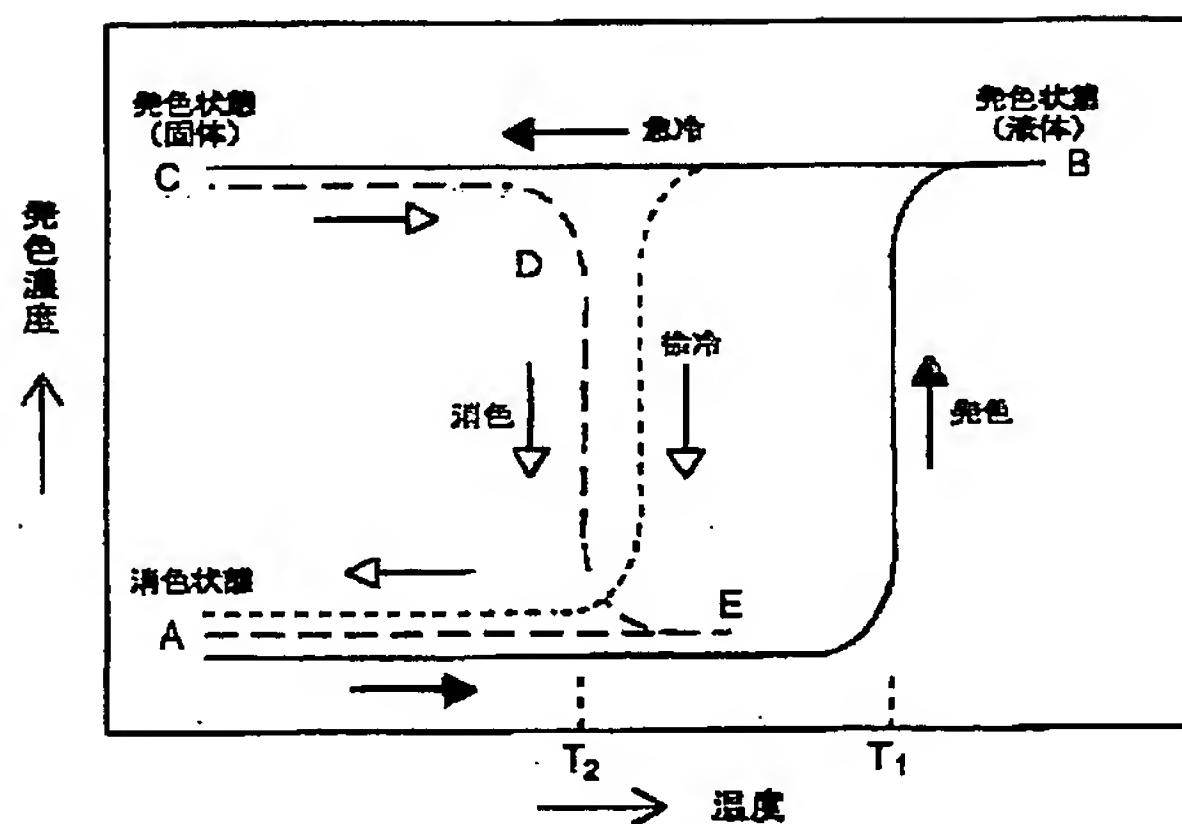
11 支持体

- 13 可逆性感熱記録層
- 14 保護層
- 15 バック層
- 16 磁気記録層
- 17 書き替え記録部
- 18 シート
- 19 印刷表示部
- 20 磁気記録部
- 23 ICチップ用窓み部
- 231 ウェハ
- 232 ウェハ基板
- 233 集積回路
- 234 接触端子
- 235 CPU
- 236 ROM
- 237 RAM
- 238 入出力インターフェース
- 239a～239g 記憶領域
- 30 出入口
- 31 搬送ローラ
- 32 ガイドローラ
- 33 センサ
- 34 磁気ヘッド
- 34C 制御手段
- 35 プラテンローラ
- 36 ガイドローラ
- 37 搬送ローラ
- 38 セラミックヒータ
- 38a 温度センサ
- 38C セラミックヒータ制御手段
- 39 ガイドローラ
- 40 搬送ローラ
- 43 センサ
- 44 プラテンローラ
- 45 搬送ローラ
- 46 搬送ローラ
- 47 搬送ローラ
- 48 搬送ベルト
- 49b 搬送路
- 50 搬送路
- 51 センサ
- 52 プラテンローラ
- 53 サーマルヘッド
- 53a 温度センサ
- 53C サーマルヘッド制御手段
- 55a 搬送路切換手段
- 55b 搬送路切換手段
- 56a 搬送路
- 56b 搬送路
- 57a リミットスイッチ

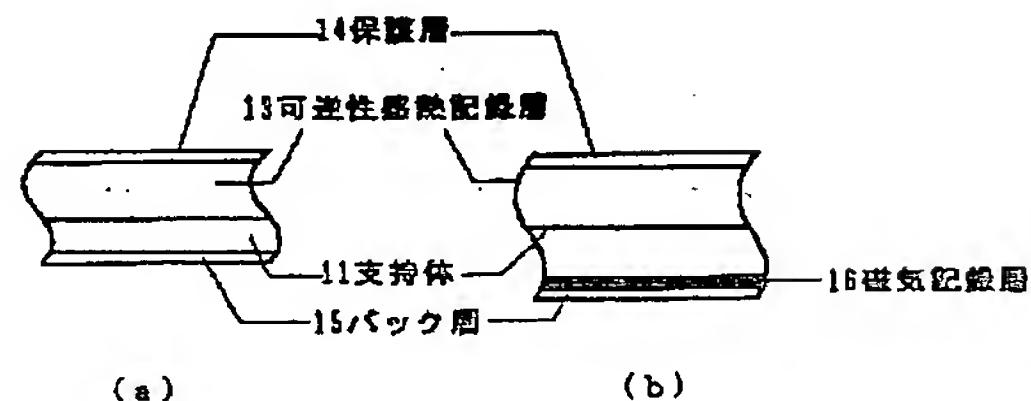
57b リミットスイッチ  
 58 搬送ベルト  
 59 搬送ローラ  
 60 ガイドローラ  
 61 出口  
 70 挿入口  
 71 可逆性感熱記録媒体  
 72 第1搬送路  
 73 搬送ベルト  
 74 ガイドローラ  
 75 制御手段  
 76 磁気ヘッド  
 77 プラテンローラ  
 78 搬送ベルト  
 79 第1センサ

80 制御手段  
 81 第2センサ  
 82 制御手段  
 84 搬送路切換手段  
 85 第1搬送路  
 86 搬送ベルト  
 87 制御手段  
 88 サーマルヘッド  
 89 プラテンローラ  
 90 搬送ベルト  
 91 出口  
 92 第2の搬送路  
 93 リミットスイッチ  
 94 搬送ベルト

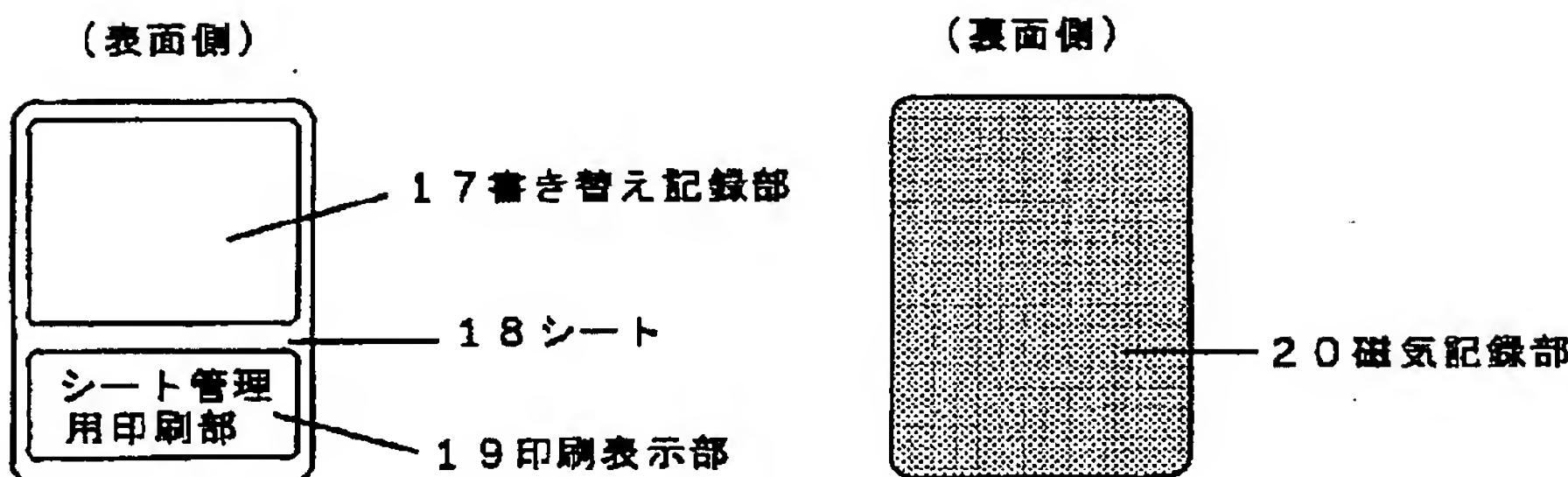
【図1】



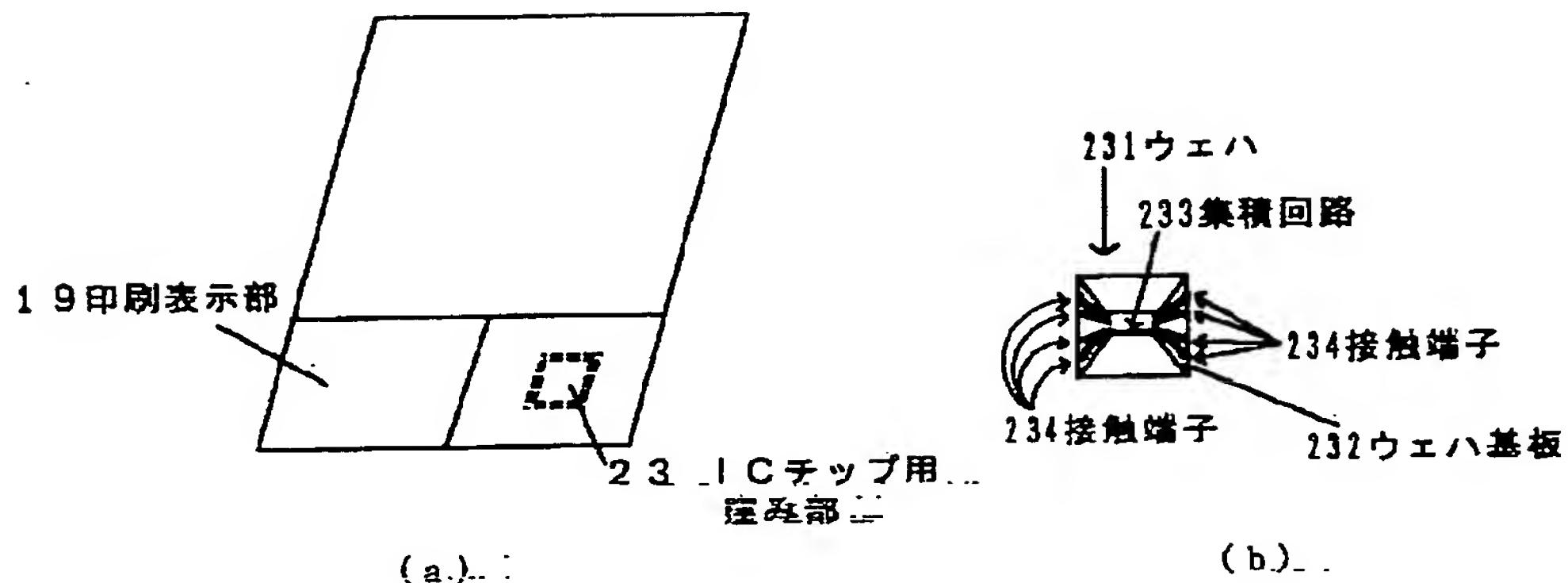
【図2】



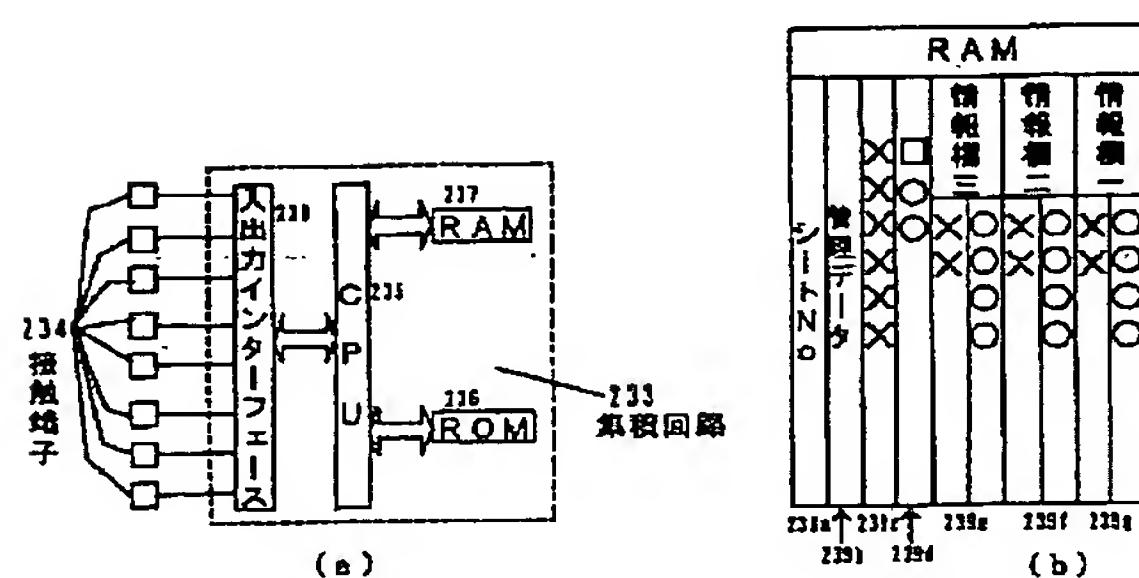
【図3】



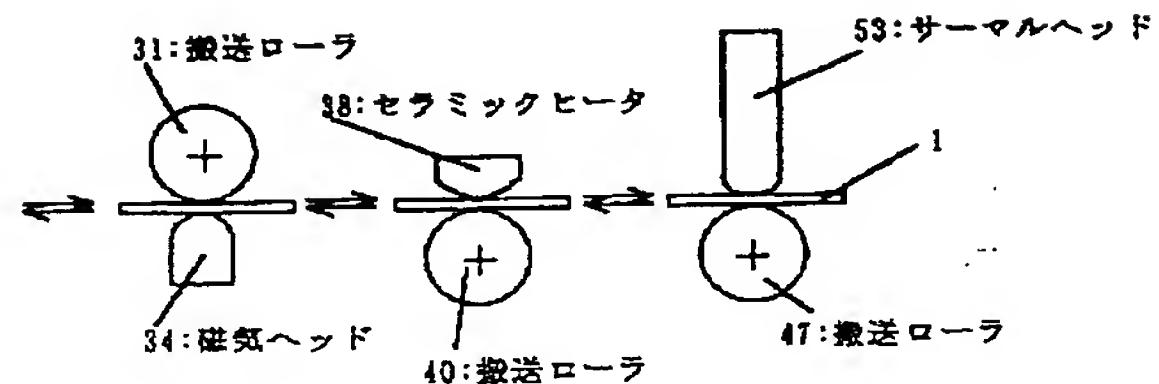
【図4】



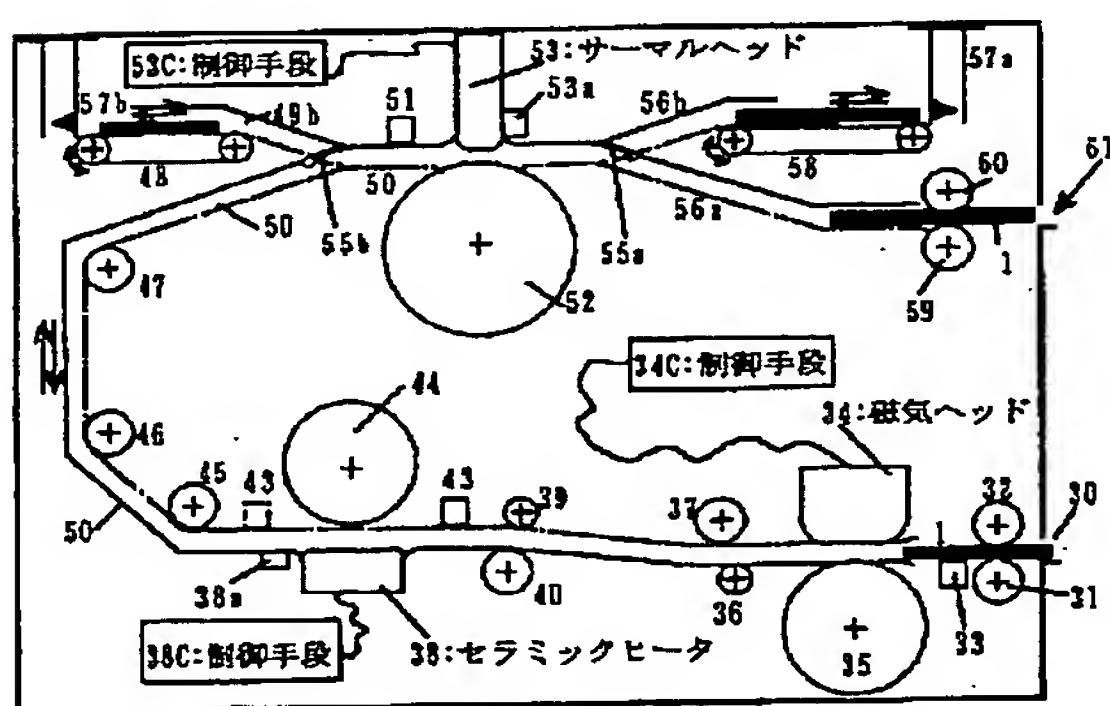
【図5】



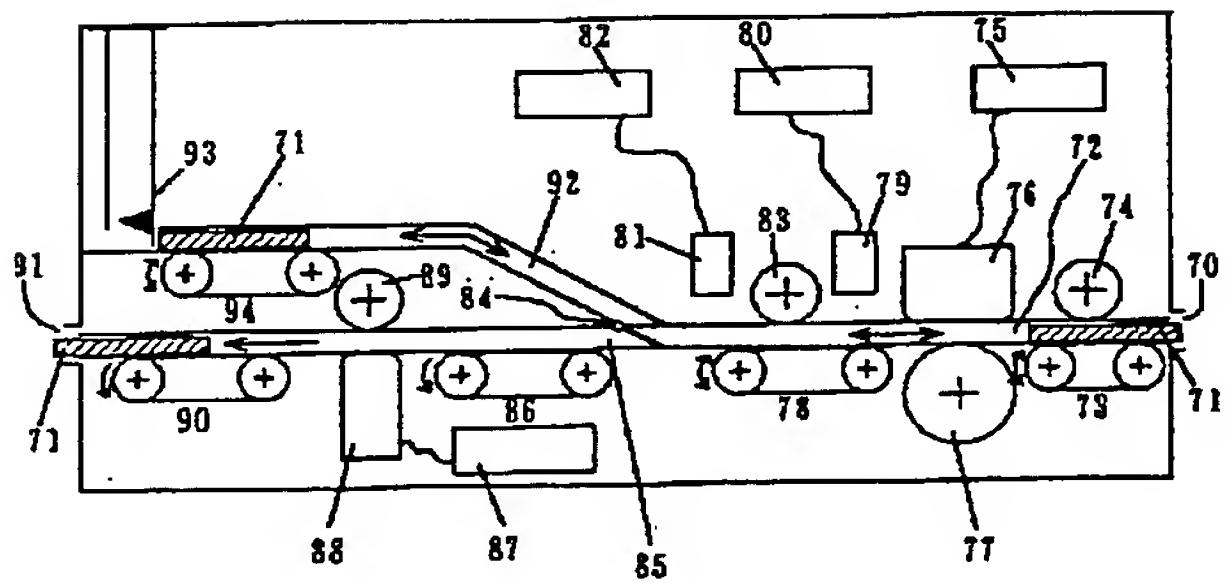
【図6】



【図7】



【図8】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**